

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM,
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : G01N 21/64, 33/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/09357 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. April 1994 (28.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02702 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Oktober 1993 (04.10.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 34 466.2 13. Oktober 1992 (13.10.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MÜLLER-KIRSCHBAUM, Thomas [DE/DE]; Lenbachstrasse 3, D-42719 Solingen (DE). LAUFENBERG, Alfred [DE/AT]; Berggasse 5, A-2100 Leobendorf (AT). VIENENKÖTTER, Thomas [DE/DE]; Marsweg 5, D-45277 Essen (DE). VARPINS, Mike [DE/DE]; Gladbacher Strasse 319, D-41748 Viersen (DE). WERNER-BUSSE, Alfred [DE/DE]; Steubenstrasse 5, D-40599 Düsseldorf (DE). SIEPMANN, Friedhelm [DE/DE]; Rellinghauser Strasse 361, D-45136 Essen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: FI, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR DETERMINING THE CONCENTRATION OF AN ACTIVE AGENT CONTAINING A TRACER IN ACTIVE AGENT SOLUTIONS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BESTIMMEN DER KONZENTRATION EINES EINEN TRACER ENTHALTENDEN WIRKSTOFFES IN WIRKSTOFFLÖSUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to a process for determining the concentration of an active agent containing a tracer in aqueous or non-aqueous solutions of active agents. The concentration is measured via a determination of its tracer contents. The tracer used is a fluorescent colorant which measures the fluorescent colorant in the solution photo-optically and determines the agent's concentration correspondingly from the measurement obtained. The active agent concentration and any eventual subsequent dosage can be determined reliably, accurately, rapidly, continuously and with few breakdowns.</p> (57) Zusammenfassung <p>Mit einem Verfahren zum Bestimmen der Konzentration eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in wässrigen oder nichtwässrigen Wirkstofflösungen. Die Konzentration wird über eine Bestimmung ihres Tracer-Gehaltes gemessen. Als Tracer wird ein Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt, die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung lichtoptisch gemessen und entsprechend aus den erhaltenen Meßwerten die Konzentration des Wirkstoffes bestimmt. Die Wirkstoffkonzentration und ggf. eine Nachdosierung kann zuverlässig, genau, schnell, wenig störanfällig und kontinuierlich bestimmt werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Verfahren zum Bestimmen der Konzentration eines
einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in Wirk-
stofflösungen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bestimmen der Konzentration eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in wässrigen oder nichtwässrigen Wirkstofflösungen, die insbesondere zur Reinigung oder Desinfektion von Behältern, wie Flaschen, Kegs, Kästen und Tanks und/oder Rohrleitungen in der lebensmittelverarbeitenden Industrie sowie zur industriellen Reinigung in Durchlaufwaschanlagen eingesetzt werden, wobei die Konzentration des Wirkstoffes in der Lösung über eine Bestimmung ihres Tracer-Gehaltes gemessen wird.

Derartige Verfahren werden bevorzugt in kontinuierlichen Reinigungsanlagen eingesetzt, bei denen die zu reinigenden Gegenstände Reinigungslösungen oder Desinfektionslösungen durchlaufen, z.B. in Flaschenreinigungsmaschinen, Behälterwaschmaschinen, Reinigungsanlagen zur Reinigung geschlossener Systeme, wie Rohrleitungen und Tanks (CIP-Systeme), sowie Reinigungsanlagen für metallische Teile und Textilien.

Bei der Verwendung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln in der gewerblichen Wirtschaft ist es aus ökologischen und ökonomischen Gründen zwar erwünscht, Überdosierungen zu

- 2 -

vermeiden, eine Unterdosierung führt aber zu einem ungenügenden Reinigungsergebnis. Eine Lösung dieses Problemes wird zusätzlich erschwert, wenn die zu reinigenden Gegenstände kontinuierlich Reinigungs- und/oder Desinfektionsbäder durchlaufen, wie dies häufig bei der gewerblichen Reinigung, z.B. bei der Flaschen-, Fässer-, Keg- und Behälterreinigung und der gewerblichen Reinigung von Metallteilen oder Textilien der Fall ist. Mit den gereinigten oder desinfizierten Gegenständen wird nämlich Reinigungs- oder Desinfektionsmittel aus dem Bad ausgeschleppt, so daß eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Auffüllung des Reinigungs- oder Desinfektionsbades mit Frischwasser vorgenommen wird. Die sich allmählich verringernde Konzentration an Reinigungs- oder Desinfektionsmittel wird gemessen und bei Bedarf nachdosiert.

Bei Reinigungssystemen für geschlossene Anlagen (CIP-Systeme), bei denen die Reinigungs- und Desinfektionslösung mehrfach verwendet wird, treten z.B. durch Mischphasen bei der Vor- und Nachspülung ebenfalls Verdünnungseffekte auf. Zusätzlich muß bei der Stapelung gebrauchter Reinigungslösungen, die üblicherweise mit Frischwasser aus den Rohrleitungen geschoben werden, gesteuert werden, bis zu welchem Zeitpunkt oder ob die rückkehrende Lösung in den Stapelbehälter geführt wird, und ab wann die Konzentration an Reinigungs- oder Desinfektionsmittel im Nachspülwasser das

- 3 -

Auffangen nicht mehr lohnt und vor allem, ab welcher Nachspüldauer die Anlage erneut mit Lebensmitteln befüllt werden kann, ohne daß eine Kontamination mit Reinigungs- oder Desinfektionschemikalien befürchtet werden muß. Dieses Verfahren bei der CIP-Reinigung wird als "Phasentrennung" bezeichnet.

Bei diesen Betriebsweisen kommt der präzisen Messung der Reinigungs- und Desinfektionsmittelkonzentration in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung oder in dem Nachspülwasser somit eine überragende Bedeutung zu. Bei der Reinigung sind die Wirkstoffkonzentrationen aus den genannten Gründen in engen Grenzen zu halten. Zum Beispiel führen bei der Reinigung wiederbefüllbarer PET-Flaschen (PET=Polyethylenterephthalat) zu hohe Konzentrationen zur Spannungsrißkorrosion, bei zu niedrigen Konzentrationen werden die Flaschen ebenfalls angegriffen und das Reinigungsergebnis ist ungenügend. Im CIP-Prozeß ist der letzte Vorgang häufig ein Desinfektionsschritt. Besonders die Kontamination von Lebensmitteln mit den häufig toxischen Desinfektionsmitteln ist zu vermeiden und der Nachspülprozeß daher besonders sorgfältig zu überwachen.

Die bisher bekannten Verfahren zur Konzentrationsbestimmung weisen Nachteile auf. Als Onlin -Meßmethode wird die Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Damit Leitwertschwankungen

- 4 -

im Leitungswasser nicht zu Meßfehlern führen, setzt die sichere Durchführung dieser Methode jedoch einen relativ hohen Leitwert der Wirkstofflösung von üblicherweise mindestens 3 bis 4 mS voraus, der lediglich von stark alkalischen, stark sauren oder hohen Konzentration an sonstigen Elektrolyten enthaltenden Lösungen erreicht wird. Das Fehlen geeigneter Online-Meßmethoden für weitgehend neutrale bzw. salzarme Wirkstofflösungen, wie z.B. Desinfektionsmitteln auf Basis quaternärer Ammoniumverbindungen oder Biguaniden, erschwert deren Einsatz für die CIP-Reinigung in der Lebensmittelindustrie erheblich. Wird in Flaschenreinigungsmaschinen die Leitfähigkeit als Maß für die Wirkstoffkonzentration herangezogen, so täuschen die erhaltenen Werte eine zu hohe Wirkstoffkonzentration vor, da durch den Eintrag von Kohlendioxid und durch z.B. aus der Auflösung von Aluminiumfolie erhaltene Salze die Leitfähigkeit der Lauge allmählich ansteigt.

Eine andere, praxisübliche Art der Dosierung von Wirkstoffkonzentraten ist die Dosierung proportional zum Flaschendurchsatz. Dieser Methode liegt die Überlegung zugrunde, daß jede Flasche mit der Flaschenzelle eine konstante Menge an Reinigungslauge aus dem Bad ausschleppt. Je nach Versteinung der Flaschenzellen, Schaumverhalten der Lösung und Lenkung der Flüssigkeitsströme zwischen den verschiedenen Bädern industrieller Flaschenreinigungsmaschinen ändert

- 5 -

sich diese Menge jedoch. Aus der betrieblichen Praxis ist bekannt, daß bei Dosierung nach den genannten Methoden die tatsächliche Reinigungsmittelkonzentration im Laufe weniger Tage von der Sollkonzentration um 50 % oder mehr abweichen kann. Liegen technische Defekte der Dosiereinrichtung vor, können diese erst nach der in Intervallen von 1 bis 5 Tage durchgeführten, aufwendigen manuellen Konzentrationsbestimmung erkannt und behoben werden. In diesen Fällen treten in der betrieblichen Praxis Konzentrationsschwankungen um einen Faktor von etwa bis zu 40 auf.

Genauer als die Leitfähigkeitsmessung arbeiten andere Bestimmungsmethoden, mit denen der Gehalt an Wirkstoff auf chemisch-analytischem Weg bestimmt wird. Diese Verfahren sind jedoch zeitintensiv, nur manuell durchführbar und können die Konzentration nicht kontinuierlich erfassen. So kann bei Jod/Jodid als Tracer enthaltenden Wirkstoffen deren Konzentration in der Wirkstofflösung durch eine Bestimmung des in der Lösung vorhandenen Jods vorgenommen werden. Dabei wird mittels Aktivkohlefiltration das Netzmittel aus einer Probe der Wirkstofflösung entfernt. Die in der Lösung vorhandenen Jodionen werden oxidiert, vorhandenes Eiweiß wird durch Zugabe von Kupfersulfat gebunden. Nach einer Extraktion des Jods in Chloroform oder Methylenchlorid wird der Jodgehalt photometrisch bestimmt. Über eine Eichkurve kann daraus die Wirkstoffkonzentration ermit-

- 6 -

telt werden. Neben den genannten Nachteilen ist diese Methode sehr zeitintensiv und mit einer hohen Störanfälligkeit behaftet. Nachteilig ist ferner der notwendige Einsatz vor chlorhaltigen Lösungsmitteln.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Lösung zu schaffen, mit der eine Bestimmung der Wirkstoffkonzentration und ggf. eine Nachdosierung zuverlässig, genau, schnell, wenig störanfällig und kontinuierlich möglich ist.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Tracer ein Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt wird und die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung lichtoptisch gemessen und entsprechend aus den erhaltenen Meßwerten die Konzentration des Wirkstoffes bestimmt wird.

Mit dieser Verfahrensführung ist es überraschend möglich, eine zuverlässige, genaue und schnelle kontinuierliche Bestimmung der Wirkstoffkonzentrationen vorzunehmen. Darüber hinaus hat die Verwendung eines Fluoreszenz-Tracers zudem gegenüber anderen Tracer-Substanzen, wie z.B. Kaliumjodid, den großen Vorteil, aufgrund einer größeren chemischen Ähnlichkeit, z.B. im Hinblick auf die Molekülgröße, ein den reinigungs- und desinfektionsaktiven Verbindung n (oberflächenaktiven Substanzen) bzw. den Entschäumern ähnlicheres

- 7 -

Verhalten bezüglich Verteilung, Diffusion, Absorption und damit Ausschleppung zu besitzen. Durch die Verwendung eines Fluoreszenzfarbstoffes kann die Konzentration über eine Optik fluoreszenzspektrometisch ermittelt werden, wobei die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes direkt mit der Konzentration der Wirkstoffe korreliert und somit eine Dosierungssteuerung zur Vermeidung von Über- und Unterdosierungen möglich ist.

Bevorzugt ist vorgesehen, daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration mit Hilfe einer Inline-Fluoreszenz-Sensorik gemessen wird und daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung zwischen 0,01 und 10.000 ppm, insbesondere zwischen 0,1 und 2.500 ppm, liegt.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß mit der Messung der Fluoreszenzfarbstoffkonzentration gleichzeitig die Trübung der Lösung ermittelt wird, was unmittelbar möglich ist.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Fluoreszenzenmessung mit Hilfe einer Faseroptik unmittelbar in der zu vermessenden Lösung oder mit Hilfe eines im Seitenstrom kontinuierlich entnommenen Teils der Lösung erfolgt.

- 8 -

Bei Einsatz einer Faseroptik zur Fluoreszenz- und Trübungsmessung ist bevorzugt vorgesehen, daß das eingestrahlte Licht nur die Wellenlänge des Anregungsspektrums enthält, das in der Lösung rückgestreut und durch mindestens zwei Filter in den Anteil des rückgestreuten Lichts mit der Anregungswellenlänge und den Anteil des Lichts mit der Emissionswellenlänge aufgeteilt wird, wobei zur Messung der Trübung der Anteil des rückgestreuten Lichts der Anregungswellenlänge und zur Messung der Wirkstoffkonzentration der Anteil des rückgestreuten Lichts der Emissionswellenlänge eingesetzt wird.

Wenn die Fluoreszenzmessung im Seitenstrom erfolgt, ist bevorzugt vorgesehen, daß das eingestrahlte Licht am langwelligen Ende des Spektrums maximal die Anregungswellenlänge des Fluoreszenzfarbstoffes enthält, daß aus dem im rechten Winkel aus der Lösung abgestrahlten Licht nur der Wellenlängenbereich herangezogen wird, bei dem die Emissionswellenlänge das Minimum darstellt oder nur die Emissionswellenlänge selbst enthält, und daß vom Durchlicht ohne oder nach Filterung zum Ausschluß der Wellenlänge oberhalb der Anregungswellenlänge mit Hilfe von Intensitätsmessungen die Trübung der Lösung bestimmt wird.

Grundsätzlich kommen als Fluoreszenztracer insbesondere Substanzen mit Anregungswellenlänge und Emissionswellen-

- 9 -

länge im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich in Frage. Hier haben sich Salicylsäure oder ihre Salze, insbesondere Natriumsalicylat, Alkylbenzolsulfonate, z.B. Isopropylbenzolsulfonat, optische Aufheller aus dem Bereich der Waschmittelherstellung, Fluorescein oder Natrium-3-Oxypyrentrisulfonsäure als vorteilhaft erwiesen.

Es ist vorteilhaft vorgesehen, daß die Konzentration des Wirkstoffes aus der gemessenen Intensität mittels einer Kalibrierkurve bestimmt wird, die durch gemessene Intensitäten mindestens zweier unterschiedlicher Konzentrationen des Wirkstoffes in der zu überwachenden Lösung festgelegt worden ist.

Ganz besonders vorteilhaft ist vorgesehen, daß der den Fluoreszenzfarbstoff enthaltende Wirkstoff in wässrige oder nichtwässrige Wirkstofflösung dosiert oder nachdosiert wird, wobei die Dosierung oder Nachdosierung von einer Regeleinrichtung gesteuert wird, die die ermittelte Ist-Konzentration mit einer vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht.

In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung ist vorgesehen, daß man Vor- und Nachspülwasser in Reinigungssystemen für geschlossene Anlagen (CIP-System) von den wässrigen oder nichtwässrigen Wirkstofflösungen trennt, in dem die Phas n-

- 10 -

trennung von einer Einrichtung gesteuert wird, die die ermittelte Konzentration des Wirkstoffes mit einer vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht und entsprechend dem Vergleichsergebnis Regeleinrichtungen, beispielsweise Ventile, zur Phasentrennung ansteuert.

Das Verfahren läßt sich vorteilhaft zur Messung der Wirkstoffkonzentration in den Laugenbädern und Wasserzonen industrieller Flaschenreinigungsmaschinen, zur Messung der Wirkstoffkonzentration von Reinigungs- oder Desinfektionsmittellösungen für geschlossene Anlagen (CIP-Systeme) in der Lebensmittelindustrie oder auch zur Messung der Wirkstoffkonzentrationen in industriellen Durchlaufwaschanlagen, insbesondere für die Reinigung von Blechen oder Textilien, einsetzen, wobei die zu reinigenden, durchlaufenden Gegenstände einen Teil der Wirkstofflösung aus den Wirkstoffbädern ausschleppen.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung und zweier Ausführungsbeispiele beispielsweise näher erläutert. Die Zeichnung zeigt in

Fig. 1 in einer Prinzipskizze eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

- 11 -

Fig. 2 eine andere Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und in den

Fig. 3 bis 5 unterschiedliche Darstellungen von Meßergebnissen.

Beispiel 1:

Im Falle einer direkten, faseroptischen Bestimmung, die in Fig. 1 dargestellt ist, wird über ein Lichtleiterfaserbündel 3 Licht in eine Lösung eingestrahlt, dessen Wellenlängenspektrum nur den schmalen Ausschnitt der Anregungswellenlänge des Farbstoffes enthält. Dies wird dadurch erreicht, daß das Licht einer Lichtquelle 1, das die Anregungswellenlänge des Fluoreszenzfarbstoffes enthält, zu einem Filter 2 gelangt, der nur die Anregungswellenlänge durchläßt (Bandpaß).

Das Licht wird daraufhin über die Faseroptik 3 zu einem Meßkopf 4 geleitet. Mit einem zweiten Faserbündel wird zurückgestreutes Licht über ein schnell rotierendes Filterrad 5 auf ein lichtempfindliches elektronisches Bauteil 6, z.B. eine Photodiode, geführt. Das Filterrad enthält zum einen einen Filter, der in seiner Wellenlänge der Anregungswellenlänge des Farbstoffs entspricht, zum anderen einen Filter, der in seiner Wellenlänge in einem spektralen Bereich

- 12 -

der Emissionswellenlänge liegt. Dabei sind die Auswahl der Filter und des Farbstoffes so zu treffen, daß die Wellenlängenbereiche der Filter nicht überlappen und Absorptions- und Emissionswellenlänge des Farbstoffes genügend weit auseinanderliegen.

Die vom lichtempfindlichen Sensor empfangene Intensität aus dem Wellenlängenbereich des Absorptionsspektrums entspricht dem zurückgestreuten Lichtanteil in der Lösung und ist ein Maß für die Trübung und somit Verschmutzung der Reinigungs- oder Desinfektionslösung. Die Intensität im Bereich der Emissionswellenlänge dagegen ist ein direktes Maß für die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung und korreliert mit dem zu verfolgenden Wirkstoffgehalt. Die Anordnung mit einer Lichtleitoptik hat außer den genannten grundsätzlichen Vorteilen der Verwendung eines Fluoreszenz-Markierers den zusätzlichen Vorteil, daß der Meßkopf 4 an einer beliebigen Stelle innerhalb geschlossener Rohrleitungssysteme direkt im Rohr innerhalb der Flüssigkeitsströmung eingesetzt werden kann.

- 13 -

Beispiel 2:

Soll die Probe im Seitenstrom entnommen werden, was ebenfalls an jeder Stelle des gesamten Rohrleitungs- und Behältersystems möglich ist, so kann der in Fig. 2 beispielhaft wiedergegebene Aufbau verwendet werden, der in einem Gehäuse 14 montiert ist. Die Reinigungs- oder Desinfektionslösung strömt durch eine Durchflußküvette 10 von unten ein und strömt am Küvettenkopf aus, so daß eingeschleppte Luft- und Schaumblasen in jedem Fall ohne Schwierigkeiten aus dem Küvetteninneren mit dem der Erdanziehung entgegengerichteten Flüssigkeitsstrom ausgetragen werden.

Eine Lichtquelle 1a, die ein die Anregungswellenlänge enthaltendes Spektrum mit genügender Intensität ausstrahlt, befindet sich in einem lichtdichten Gehäuse 2a, das eine Durchföhrung für einen elektrischen Anschluß 3a und einen Lichtauslaß 4a, der durch eine geeignete Linse dargestellt sein kann, enthält. Der sich ausbreitende Lichtkegel bzw. das durch die Linse parallelisierte Lichtbündel tritt durch einen optischen Filter 5a hindurch, der entweder nur den Wellenlängenbereich der Anregung (Bandpaß) oder nur einen Wellenlängenbereich durchläßt, der die Anregungswellenlänge als maximale Wellenlänge enthält (Kurzpaß).

- 14 -

Aus dem gefilterten Lichtstrahl wird durch eine optionale Blende 6a ein paralleles Lichtbündel, das in seiner Breite schmaler ist als die Küvette. In der Küvette wird Licht der Anregungswellenlänge teilweise vom in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung vorhandenen Fluoreszenzfarbstoff absorbiert. Dafür wird von den Farbstoffmolekülen entsprechend Licht der Emissionswellenlänge in alle Richtungen ausgestrahlt. Durch in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung vorhandene Trübstoffe wird zudem Licht abgelenkt und gestreut.

Durch eine orthogonal zur Einstrahlrichtung angebrachte Blende 7 gelangt Fluoreszenzlicht auf einen Filter 8. Dieser Filter läßt nur Licht der Emissionswellenlänge (Bandpaß) oder einen Wellenlängenbereich durch, bei dem die Absorptionswellenlänge die Untergrenze darstellt (Langpaß). Damit ist sichergestellt, daß nur Fluoreszenzlicht von der hinter dem Filter 8 befindlichen lichtempfindlichen Detektoreinrichtung 9 erfaßt wird. In Einstrahlungsrichtung aus der Küvette 10 austretendes Licht trifft durch eine Blende 11 auf einen Filter 12. Dieser Filter ist optional und kann mit dem Vorteil der höheren Lichtintensität wegfallen. Wird ein Filter eingebaut, so kann ein Filter gewählt werden, der das Anregungsspektrum durchläßt (Bandpaß) oder bei dem die Anregungswellenlänge der Obergrenze des Durchlaßbereiches entspricht (Kurzpaß). In Geradeausrichtung fällt auf

- 15 -

die lichtempfindliche Meßeinrichtung 13 Licht, das durch die Küvette hindurchgetreten ist. Seine Intensität wird durch die Trübung der Reinigungs- und Desinfektionslösung bestimmt.

Im Beispiel (Figuren 3 bis 5) wird der Farbstoff Pyranin verwendet. Die Anregungswellenlänge liegt im pH-Bereich oberhalb pH 7 bei 450 nm, die Emissionswellenlänge bei 520 nm. Der Filter 5a ist ein Kurzpaß mit einer Grenzwellenlänge von 450 nm, der Filter 8 ein Langpaß mit einer Grenzwellenlänge von 500 nm oder ein Bandpaßfilter mit 520 nm und einer angegebenen Spektralbreite von +/- 10 nm, der Filter 12 und die Linse 4a entfallen. Die Lichtquelle 1a ist eine Halogengleichstromlampe, die lichtempfindlichen Detektoren 9,13 sind zwei baugleiche Photodioden, die im Spektralbereich von 250 bis 1.100 nm auf Lichteinfall mit einem proportionalen Spannungssignal reagieren.

Die Konzentration des Farbstoffes kann kleiner sein als 10.000 ppm (= 10 g/l), wobei im Beispiel mit Konzentrationen zwischen 0 und 6 ppm gearbeitet wird.

Die Lichtintensität zeigt sich in der Diodenspannung. Testmessungen beziehen sich auf ein typisches Reinigungsbad und reines Wasser als Lösungsmittel und ein Reinigungsbad, bei dem eine schrittweise Verdünnung der Farbstofflösung durch

...

Zugabe von reinem Wasser erfolgte, um auch die Trübung zu verändern.

Die Fig. 3 und 4 zeigen das senkrecht zur Einstrahlrichtung mit der Diode 9 erhaltende Meßsignal (Diodenspannung in Volt) für den Fluoreszenzanteil in Abhängigkeit von der Konzentration des Fluoreszenz-Tracers Pyranin in ppm. Die Intensitäten sind bei Verwendung eines Bandpaßfilters, im Beispiel für eine Wellenlänge von 520 nm (Fig. 3) erwartungsgemäß kleiner - etwa zehnmal - als bei Verwendung eines Langpaßfilters, im Beispiel für Wellenlängen oberhalb 500 nm (Fig. 4) In jedem Fall zeigt sich, daß die unterschiedliche Trübung zwischen Wasser (gekennzeichnet durch Quadrate), dem stark getrübbten Reinigungsbad (gekennzeichnet durch Kreise) und dem in seiner Trübung variierten Gemisch zwischen Reinigungsbad und zur Verdünnung hinzugegebenen Wasser (gekennzeichnet durch Dreiecke) keinen Einfluß auf das Fluoreszenz-Signal hat.

Fig. 5 zeigt das Meßsignal (Diodenspannung in Volt) für die Intensität des transmittierten Lichts (Durchlichtanteil) in Abhängigkeit von der Konzentration des Fluoreszenz-Tracers Pyranin in ppm. Die Meßwerte für Wasser sind wieder mit Quadraten, diejenigen für stark getrübbtes Reinigungsbad mit Kreisen und diejenigen für das mit Wasser verdünnte Reinigungsbad mit Dreiecken markiert. Die Messungen zeigen deutlich den Trübungseinfluß auf das Durchlicht, das mit der Diode 13 vermessen wird. Mit steigendem Tracer-Anteil sinkt die Intensität in Geradeausrichtung auch bei konstanter Trübung linear, weil ein wachsender Anteil der eingestrahnten Primärintensität in seitliche Richtungen emittiert wird. Es kann jedoch bei Kenntnis der Fluoreszenzintensität mit Hilfe der Diode 9 auf die Trübung der Reinigungs- oder Desinfektionslösung ohne Fluoreszenzfarbstoffanteil (angegeben in Diodenspannung des Durchlichtsignals) auf einfache Weise umgerechnet werden, wie die überraschend empirisch gefundene Nahrungsformel ergibt:

...

- 17 -

$$TR_{0,L} = TR_{0,W} \cdot TR_{CF,L} / (TR_{0,W} - A \cdot CF),$$

wobei

$TR_{0,L}$: Trübung in der Lösung ohne Fluoreszenzfarbstoff
(in V),

$TR_{0,W}$: Trübung in reinem Wasser ohne Fluoreszenzfarbstoff
(in V),

$TR_{CF,L}$: Trübung in der Lösung mit der Konzentration CF (in
ppm) des Fluoreszenzfarbstoffes (in V),

A : = 2,8 (Empirischer Faktor für die beschriebene
Anordnung),

CF : Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes (in ppm).

Natürlich ist die Erfindung nicht auf die dargestellten Ausführungsbeispiele beschränkt. Weitere vorrichtungsmäßige Ausgestaltungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind möglich, ohne den Grundgedanken zu verlassen.

- 18 -

Ansprüche:

1. Verfahren zum Bestimmen der Konzentration eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in wässrigen oder nicht-wässrigen Wirkstofflösungen, die insbesondere zur Reinigung oder Desinfektion von Behältern, wie Flaschen, Kegs, Kästen und Tanks und/oder Rohrleitungen in der lebensmittelverarbeitenden Industrie sowie zur industriellen Reinigung in Durchlaufwaschanlagen eingesetzt werden, wobei die Konzentration des Wirkstoffes in der Lösung über eine Bestimmung ihres Tracer-Gehaltes gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Tracer ein Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt wird und die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung lichtoptisch gemessen und entsprechend aus den erhaltenen Meßwerten die Konzentration des Wirkstoffes bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration mit Hilfe einer Inline-Fluoreszenz-Sensorik gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

- 19 -

daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung zwischen 0,01 und 10.000 ppm, insbesondere zwischen 0,1 und 2.500 ppm, liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Messung der Fluoreszenzfarbstoffkonzentration gleichzeitig die Trübung der Lösung ermittelt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluoreszenzmessung mit Hilfe einer Faseroptik unmittelbar in der zu vermessenden Lösung oder mit Hilfe eines im Seitenstrom kontinuierlich entnommenen Teils der Lösung erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das eingestrahlte Licht nur die Wellenlänge des Anregungsspektrums enthält, das in der Lösung rückgestreut und durch mindestens zwei Filter in den Anteil des rückgestreuten Lichts mit der Anregungswellenlänge und den Anteil des Lichts mit der Emissionswellenlänge aufgeteilt wird, wobei zur Messung der Trübung der Anteil des rückgestreuten Lichts der Anregungswellenlänge und zur Messung der Wirk-

- 20 -

stoffkonzentration der Anteil des rückgestreuten Lichts der Emissionswellenlänge eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das eingestrahlte Licht am langwelligen Ende des Spektrums maximal die Anregungswellenlänge des Fluoreszenzfarbstoffes enthält, daß aus dem im rechten Winkel aus der Lösung abgestrahlten Licht nur der Wellenlängenbereich herangezogen wird, bei dem die Emissionswellenlänge das Minimum darstellt oder nur die Emissionswellenlänge selbst enthält, und daß vom Durchlicht ohne oder nach Filterung zum Ausschluß der Wellenlänge oberhalb der Anregungswellenlänge mit Hilfe von Intensitätsmessungen die Trübung der Lösung bestimmt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluoreszenzfarbstoffe Salicylsäure oder ihre Salz, insbesondere Natriumsalicylat, Alkylbenzolsulfonate, z.B. Isopropylbenzolsulfonat, optische Aufheller aus dem Bereich der Waschmittelherstellung, Fluorescein oder Natrium-3-Oxydpyrentrisulfonsäure eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet,

- 21 -

daß die Konzentration des Wirkstoffes aus der gemessenen Intensität mittels einer Kalibrierkurve bestimmt wird, die durch gemessene Intensitäten mindestens zweier unterschiedlicher Konzentrationen des Wirkstoffes in der zu überwachenden Lösung festgelegt worden ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß der den Fluoreszenzfarbstoff enthaltende Wirkstoff in wässrige oder nichtwässrige Wirkstofflösung dosiert oder nachdosiert wird, wobei die Dosierung oder Nachdosierung von einer Regeleinrichtung gesteuert wird, die die ermittelte Ist-Konzentration mit einer vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht.
11. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man Vor- und Nachspülwasser in Reinigungssystemen für geschlossene Anlagen (CIP-System) von den wässrigen oder nichtwässrigen Wirkstofflösungen trennt, in dem die Phasentrennung von einer Einrichtung gesteuert wird, die die ermittelte Konzentration des Wirkstoffes mit einer vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht und entsprechend dem Vergleichsergebnis Regeleinrichtungen, beispielsweise Ventile, zur Phasentrennung ansteuert.

- 22 -

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Messung der Wirkstoffkonzentration in Laugenbädern und Wasserzonen industrieller Flaschenreinigungsmaschinen eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Messung der Wirkstoffkonzentration von Reinigungs- oder Desinfektionsmittellösungen für geschlossene Anlagen (CIP-Systeme) in der Lebensmittelindustrie eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Messung der Wirkstoffkonzentrationen in industriellen Durchlaufwaschanlagen, insbesondere für die Reinigung von Blechen oder Textilien, eingesetzt wird, wobei die zu reinigenden, durchlaufenden Gegenstände einen Teil der Wirkstofflösung aus den Wirkstoffbädern ausschleppen.

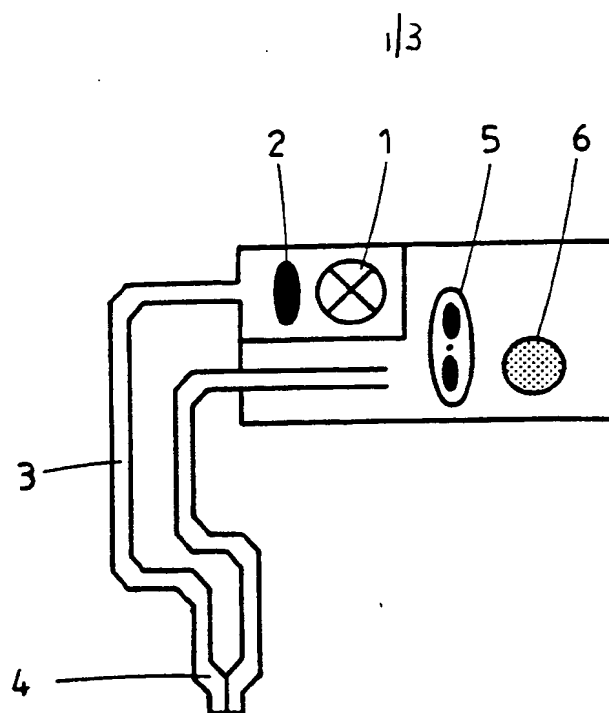


FIG. 1

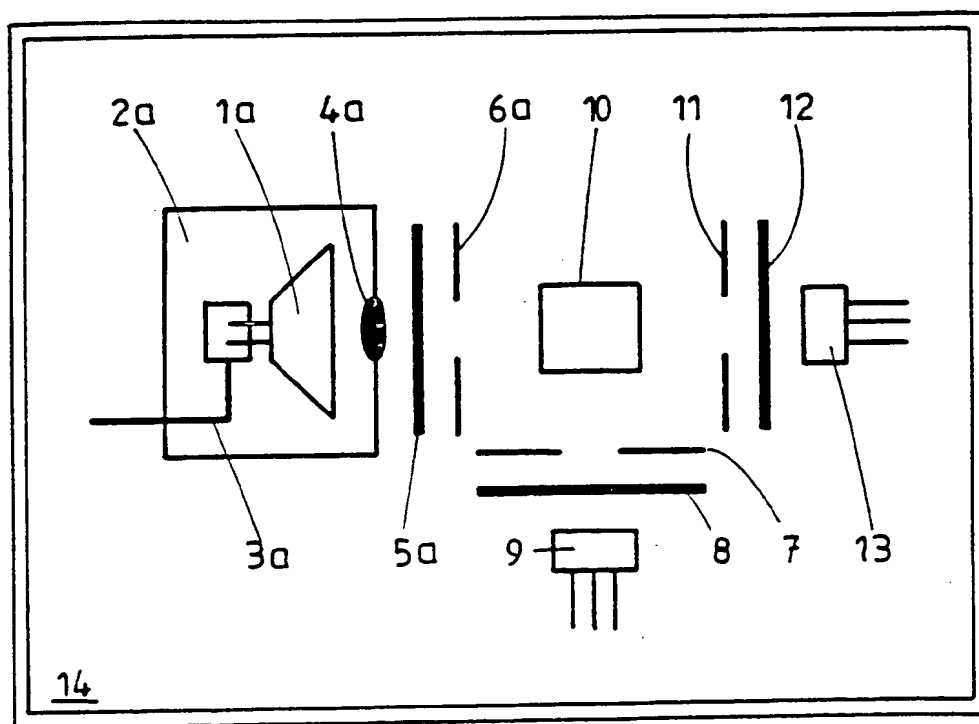


FIG. 2

2/3

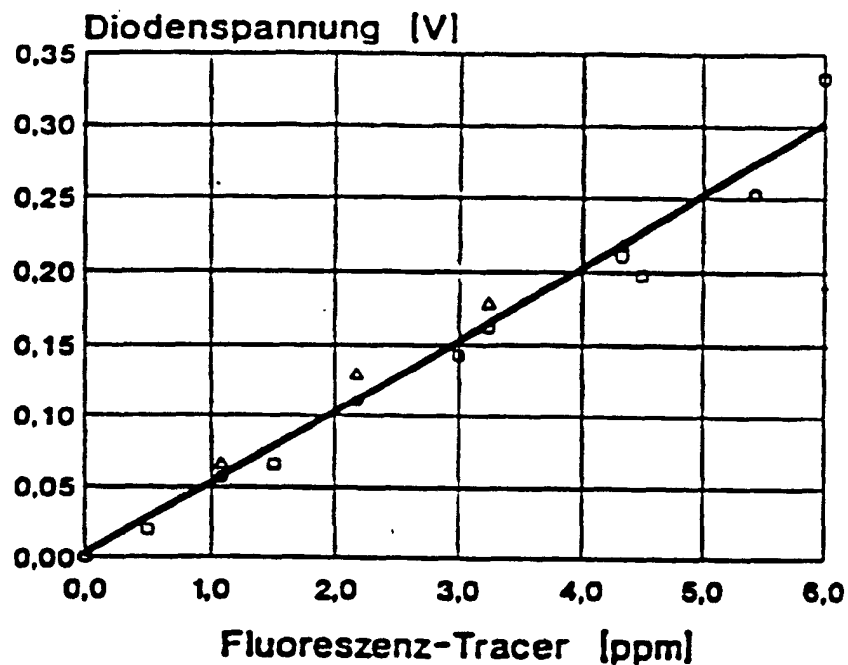


FIG.3

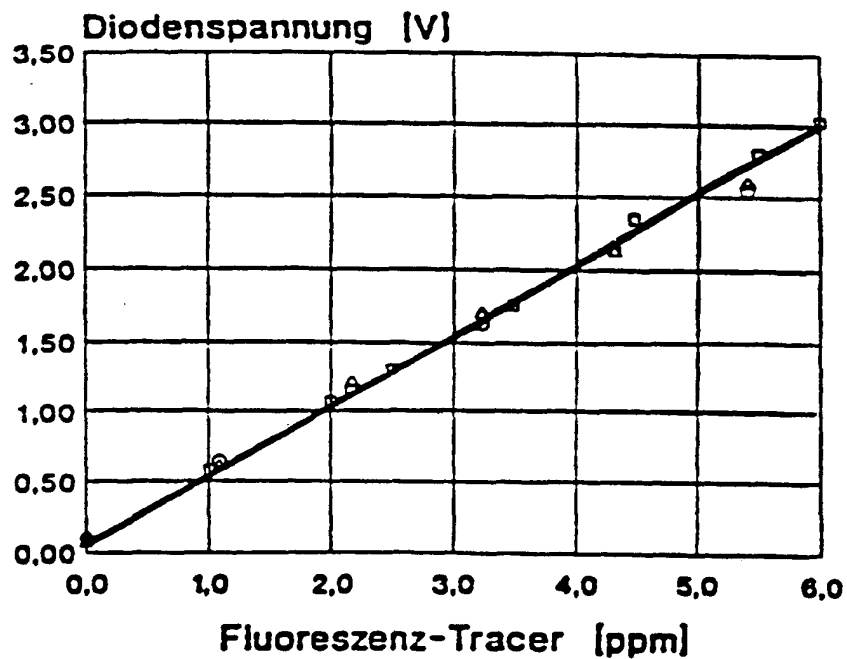


FIG.4

3/3

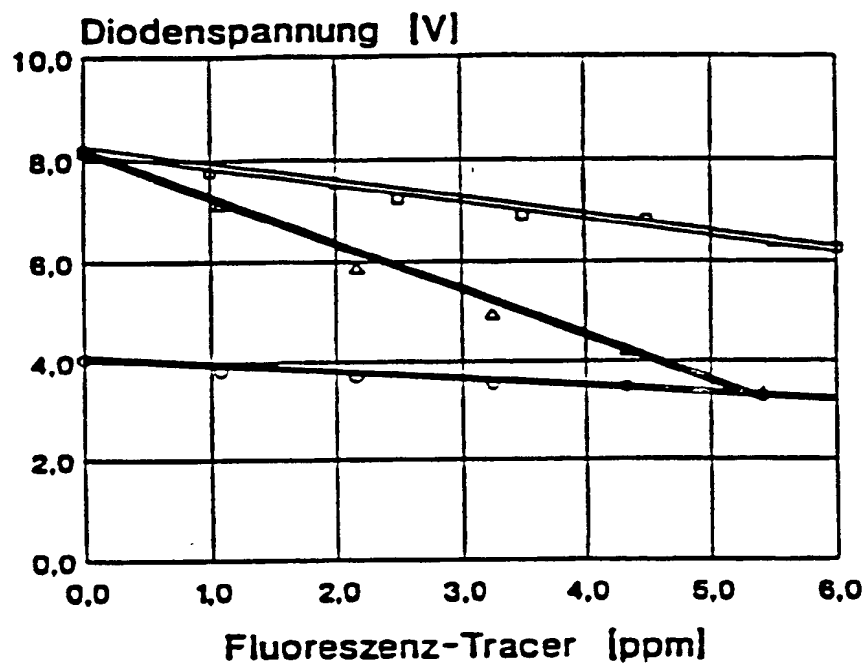


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/02702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 G01N21/64 G01N33/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 783 314 (HOOTS) 8 November 1988 see abstract see column 2, line 24 - line 26 see column 3, line 9 - line 14 see column 6, line 11 - line 15 see column 6, line 54 - line 63 see figure 1 ---	1,3,9,10
A	FR,A,1 019 006 (CHASSIGNOLE) 15 January 1953 siehe Seite 2, linke Spalte, letzter Absatz see claims --- -/--	1,10,11, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 December 1993

Date of mailing of the international search report

07.01.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomas, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
EP 93/02702

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 365 815 (NALCO) 2 May 1990 see abstract see page 4, line 50 - line 53 see page 10, line 35 - line 49 see page 11, line 27 - line 38 see page 19, line 4 - line 10 see figures 1,7,8,15 ---	1-3,5,9, 10
Y	---	1,4-7
Y	US,A,4 475 813 (MUNK) 9 October 1984 see column 5, line 44 - line 53 see figure 5 ---	1,4-7
X	EP,A,0 320 086 (DUBOIS CHEMICALS) 14 June 1989 see abstract see page 3, line 52 - page 4, line 1 see page 4, line 18 - line 21 see figure -----	1,3,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02702

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4783314	08-11-88	EP-A, B 0362435	11-04-90
FR-A-1019006		BE-A- 502866 NL-C- 160920	
EP-A-0365815	02-05-90	US-A- 4992380 JP-A- 2115697	12-02-91 27-04-90
US-A-4475813	09-10-84	JP-A- 59085945	18-05-84
EP-A-0320086	14-06-89	AU-A- 1632188 JP-A- 1172754 US-A- 5120661	15-06-89 07-07-89 09-06-92

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 93/02702

P

P 93/02702

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 G01N21/64 G01N33/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 783 314 (HOOTS) 8. November 1988 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 2, Zeile 24 - Zeile 26 siehe Spalte 3, Zeile 9 - Zeile 14 siehe Spalte 6, Zeile 11 - Zeile 15 siehe Spalte 6, Zeile 54 - Zeile 63 siehe Abbildung 1 ---	1,3,9,10
A	FR,A,1 019 006 (CHASSIGNOLE) 15. Januar 1953 siehe Seite 2, linke Spalte, letzter Absatz siehe Ansprüche --- -/--	1,10,11, 13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Dezember 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07. 01. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomas, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: nales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02702

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 365 815 (NALCO) 2. Mai 1990 siehe Zusammenfassung siehe Seite 4, Zeile 50 - Zeile 53 siehe Seite 10, Zeile 35 - Zeile 49 siehe Seite 11, Zeile 27 - Zeile 38 siehe Seite 19, Zeile 4 - Zeile 10 siehe Abbildungen 1,7,8,15 ---	1-3,5,9, 10
Y	---	1,4-7
Y	US,A,4 475 813 (MUNK) 9. Oktober 1984 siehe Spalte 5, Zeile 44 - Zeile 53 siehe Abbildung 5 ---	1,4-7
X	EP,A,0 320 086 (DUBOIS CHEMICALS) 14. Juni 1989 siehe Zusammenfassung siehe Seite 3, Zeile 52 - Seite 4, Zeile 1 siehe Seite 4, Zeile 18 - Zeile 21 siehe Abbildung -----	1,3,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02702

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4783314	08-11-88	EP-A, B 0362435	11-04-90
FR-A-1019006		BE-A- 502866 NL-C- 160920	
EP-A-0365815	02-05-90	US-A- 4992380 JP-A- 2115697	12-02-91 27-04-90
US-A-4475813	09-10-84	JP-A- 59085945	18-05-84
EP-A-0320086	14-06-89	AU-A- 1632188 JP-A- 1172754 US-A- 5120661	15-06-89 07-07-89 09-06-92

